

MOLDED ARTICLE OF STYRENIC POLYMER**Patent number:** JP3124736**Publication date:** 1991-05-28**Inventor:** OKI YUICHI; FUNAKI KEISUKE**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO**Classification:**

- international: C08J7/04; B29C71/00; C08F12/00; C08F12/08; C08J7/00; C08J7/02; C08J7/18; C08L25/00; D06M10/00; D06M15/00; B29K25/00; B29C71/00; C08F12/00; C08J7/00; C08L25/00; D06M10/00; D06M15/00; D06M10/00; D06M15/00; (IPC1-7): B29C71/00; B29K25/00; C08F12/08; C08J7/00; C08J7/02; C08J7/04; C08J7/18; C08L25/00

- european:**Application number:** JP19890261952 19891009**Priority number(s):** JP19890261952 19891009[Report a data error here](#)**Abstract of JP3124736**

PURPOSE: To prepare the title molded article excellent in the printing properties, resistance to boiling, and adhesive properties by molding a styrenic polymer (compsn.) with a syndiotactic structure and specifically treating at least a part of the surface of the product to bring the surface tension of the treated part above a specified value.
CONSTITUTION: A styrenic polymer (compsn.) (e.g. polystyrene) with a syndiotactic structure is molded, and at least a part of the surface of the product is subjected to a chemical treatment (e.g. a treatment with a chemical) and/or a physical treatment (e.g. corona discharge) to bring the surface tension of the treated part to 35dyne/cm or higher.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平3-124736

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成3年(1991)5月28日
C 08 J 7/00	3 0 3	8720-4F	
B 29 C 71/00		8115-4F	
C 08 F 12/08	M J T	7445-4 J	
C 08 J 7/00	3 0 1	8720-4F	
	3 0 2	8720-4F	
	3 0 4	8720-4F	
	3 0 5	8720-4F	
	3 0 6	8720-4F	
7/02	C E T	8720-4F	
7/18	C E T	8720-4F	
// C 08 J 7/04	C E T Z	7446-4F	
B 29 K 25:00			
C 08 L 25:00			

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭発明の名称 スチレン系重合体の成形体

⑯特 願 平1-261952

⑰出 願 平1(1989)10月9日

⑱発 明 者 大 木 祐 一 兵庫県姫路市飾磨区妻鹿1513-7

⑲発 明 者 舟 木 圭 介 千葉県市原市今津朝山216番地

⑳出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉑代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

スチレン系重合体の成形体

2. 特許請求の範囲

(1) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体または該重合体の組成物からなり、少なくとも表面の一部に化学的処理及び／あるいは物理的処理を施し、当該処理部分の表面張力が35 dyne/cm以上であることを特徴とするスチレン系重合体の成形体。

(2) 成形体がフィルム、シートあるいは繊維状である請求項1のスチレン系重合体の成形体。

(3) 成形体が、少なくとも一方向に延伸されたものである請求項1のスチレン系重合体の成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業の利用分野)

本発明はスチレン系重合体の成形体に関し、詳しくは特定の素材からなる成形体であって、その表面に一定の処理を施すことにより得られる表面張力の改善された成形体に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンやアタクチックポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等の成形品において、その表面への印刷や通常行われる積層に対して、印刷性、積層の接着強度の向上等が図られ、表面張力の改善されたものが知られている。

しかし、これらの樹脂は表面張力は改善されているものの、樹脂そのものの物性が不充分であるため用途が限定されていた。例えば、ポリオレフィンやアタクチックポリスチレンにおいては、耐熱性が不足であり、ポリエチレンテレフタレートにおいては、耐水性、耐湿性に問題がある。従って、これらは、過酷な環境下においては使用に耐えないものであった。

本発明者らが先に提案したシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、耐熱性、耐薬品性、耐水性、電気絶縁性に優れ、特にその延伸成形体(フィルム、シート、繊維)は力学物性、寸法安定性に優れており、上記の樹脂が使用を制限

されている分野などへの広い利用が期待されている。(特願昭63-3847号明細書)

このシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、上記従来樹脂に比較して、耐熱性、耐水性、耐湿性等に優れているが、熔融成形あるいは延伸成形などにより得られるフィルムやシートなどの成形体は、その表面張力が小さく、印刷や積層等を行う場合、その適性は必ずしも満足できるものではなかった。

そこで、本発明者らはこの優れた物性を有するスチレン系重合体を素材として、印刷、積層等に好適な表面物性を有する成形体を開発すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる成形体の表面に、化学的、物理的処理を施すことにより目的とする成形体を得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明はシンジオタクチック構造を

有するスチレン系重合体または該重合体の組成物からなり、少なくとも表面の一部に化学的処理及び/あるいは物理的処理を施し、当該処理部分の表面張力が35 dyne/cm以上であることを特徴とするスチレン系重合体の成形体を提供するものである。

本発明において用いるシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法($^{13}\text{C-NMR}$ 法)により定量される。 $^{13}\text{C-NMR}$ 法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%

以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらの構造単位を含む共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(プロピルスチレン)、ポリ(ブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)、ポリ(アセナフチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルス

チレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、またスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体をあげることができる(特開昭62-187708号公報)。

更に、スチレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等をあげることができる。

またこのスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上3,000,000以下のものが好ましく、とりわけ50,000以上1,500,000以下のものが最適である。ここで重量平均分子量が10,000未満であると、延伸が充分にできない。さらに、分子量分布につ

いてもその広狭は制約がなく、様々なものを充當することが可能であるが、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.5以上8以下が好ましい。なお、このシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂は、例えば不活性炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報に記載された手法により得ることができる。

本発明に用いる素材は、基本的には上記スチレン系重合体からなるが、このスチレン系重合体に、一般に使用されている他の樹脂、ゴム、無機微粒子、

酸化防止剤、核剤、可塑剤、相溶化剤、着色剤、帯電防止剤などを添加した組成物からなるものでよい。

ここで好適に使用できる無機微粒子としては、ⅠA族、ⅡA族、ⅣA族、ⅥA族、ⅦA族、Ⅷ族、ⅠB族、ⅡB族、ⅢB族、ⅣB族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化合物、ハロゲン化合物、炭酸塩、酢酸塩、磷酸塩、亜磷酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物、天然鉱物粒子などがある。具体的には、弗化リチウム、硼砂(硼酸钠トリウム含水塩)等のⅠA族元素化合物、炭酸マグネシウム、磷酸マグネシウム、酸化マグネシウム(マグネシア)、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、弗化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩(タルク)、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、亜磷酸カルシウム、硫酸カルシウム(石膏)、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カ

ルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、磷酸バリウム、硫酸バリウム、亜磷酸バリウム等のⅡA族元素化合物、二酸化チタン(チタニア)、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、一酸化ジルコニウム等のⅣA族元素化合物、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等のⅥA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等のⅦA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等のⅧ族元素化合物、沃化第一銅等のⅠB族元素化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等のⅡB族元素化合物、酸化アルミニウム(アルミナ)、水酸化アルミニウム、弗化アルミニウム、アルミノシリケート(珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト)等のⅢB族元素化合物、酸化珪素(シリカ、シリカゲル)、石墨、カーボン、グラファイト、ガラス等のⅣB族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母(マイカ、キンウンモ)、パイロース鉱等の天然鉱物の粒子が挙げられる。この無機微粒子の平均粒径は、特に制限はないが、好ましくは

0.01~100 μ m、より好ましくは0.01~3 μ mで、組成物中の含量は0.001~3重量%、好ましくは0.001~1重量%である。

また、前述の無機微粒子は成形体表面の滑り性を改善する上で、効果的な成分であるが、本発明の目的を阻害しない限り、他の種類あるいは他の粒径の微粒子、無機充填材等を含むものであってもよい。

上記無機微粒子は、最終的な成形品すなわちフィルム、シート等に含有されるが、含有させる方法に限定はない。例えば、スチレン系単量体の重合中の任意の過程で添加あるいは析出させる方法、溶融押出する任意の過程で添加する方法が挙げられる。

一方、上述したシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と共に用いることのできる他の樹脂としては、各種のものがあるが、例えば、アタクチック構造のスチレン系重合体、アイソタクチック構造のスチレン系重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリフェニレンエーテル

等は、前述のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体と相溶しやすく、延伸用予備成形体(原反シート、フィルム等)を作成するときの結晶化の制御に有効で、その後の延伸性が向上し、延伸条件の制御が容易で、且つ力学物性に優れたフィルムを得ることができる。このうち、アタクチック構造および/またはアイソタクチック構造のスチレン系重合体を含有させる場合、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体と同様のモノマーからなるものが好ましい。また、これら相溶性樹脂成分の含有割合は70～1重量%、特に好ましくは50～2重量%とすればよい。ここで相溶性樹脂成分の含有割合が70重量%を超えると、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体の長所である耐熱性等が損なわれるため好ましくない。また、非相溶性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ナイロン-6

やナイロン6, 6等のポリアミド、ポリフェニルスルフィド等のポリチオエーテル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、テフロン等のハロゲン化ビニル系重合体、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系重合体、ポリビニルアルコール等、上記相溶性の樹脂以外はすべて相当し、さらに、上記相溶性の樹脂を含む架橋樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、本発明のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体と非相溶であるため、少量含有する場合、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体中に島のように分散させることができ、延伸後に程良い光沢を与えたり、表面のすべり性を改良するのに有効である。これら非相溶性樹脂成分の含有割合は、光沢を目的とする場合は50～2重量%、表面性の制御を目的とする場合、0.001～5重量%が好ましい。また、製品として使用する温度が高い場合は、耐熱性のある樹脂を用いることが好ましい。

本発明の成形体は、上記の如き素材を成形したものであり、その形態については、特に制限はない。具体的には上記のスチレン系重合体あるいは該組成物により構成される層を少なくとも一層以上含み、加熱、熔融した後、少なくとも一層以上の構成で平面状、線状、円筒状などに押し出され、冷却、固化されたシート状、フィルム状、繊維状成形体や、その成形体を少なくとも一方向に延伸してなる成形体、あるいは上記成形体を少なくともその構成において含む複合体(積層フィルム、織布等)等が挙げられる。

本発明では、このような成形体の表面(一部乃至全部)に、化学的表面処理及び/あるいは物理的表面処理を施し、該成形体の表面処理部分の表面張力を35 dyne/cm以上とすることに特徴がある。ここでいう化学的、物理的表面処理は、表面処理後に成形体の表面張力を35 dyne/cm以上とし得る処理であれば、特に制限なく種々の方法によることができる。具体的には次のものが挙げられる。

まず、化学的処理としては主に湿式処理があり、例えば①成形体を各種薬品に浸漬し、目的の官能基、本発明においてはカルボニル基を表面に導入し、またエッチング効果により、表面に多孔性構造を形成する薬品処理、②成形体をシラン系、チタン系又はクロム系カップリング剤を含むシリルパーオキサイド溶液に浸漬して表面層を形成するカップリング剤処理、③任意のモノマーあるいはポリマーを成形体表面にコーティングするモノマー、ポリマーコーティング処理、④成形体に各種化合物の蒸気をその表面にあて、蒸気により表面エッチングし、また該蒸気の成分と成形体表面の反応により、該蒸気の成分を表面処理部分に導入する蒸気処理、⑤成形体に、含酸素官能基を有する化合物をグラフト重合させる表面グラフト化処理、⑥成形体を、電解溶液中に浸漬して、該成形体の表面を還元処理する電気化学処理等が挙げられる。

このような化学的処理を施す場合、本発明で用いるスチレン系重合体が耐溶剤性に優れているこ

とから、溶解度パラメーター $7 \sim 12$ (cal/cm³)^{1/2}の有機溶剤をはじめ、アタクチックポリスチレンで用いることができる無機(水)溶液、さらにはガス等が、好適に使用される。

また物理的処理としては、主に乾式処理であるが、例えば①成形体に紫外線を表面に照射し、カルボニル基を表面に形成する紫外線照射処理、②ブロー放電、コロナ放電により、成形体表面にカルボニル基を形成するプラズマ処理、③プラズマ状態のキャリアガス中で成形体表面に重合膜を形成するプラズマ重合処理、④イオンを加速して、成形体表面にあて、表面を粗面化するイオンビーム処理、⑤メカノケミカル効果による表面活性化や表面粗化を行う機械的処理、⑥酸化炎をあて、表面を酸化するフレイム処理、⑦ラミネートの直前にフィルム間に高濃度のオゾンを吹きつけるオゾン処理などが挙げられる。

ここで物理的処理の場合には、本発明のスチレン系重合体は耐熱性に優れるため、比較的高温で処理することもでき、例えば従来アタクチックポ

リスチレンで不可能であったガラス転移温度以上の温度で効果的な処理を施すこともできる。

従って、従来よりも短時間で効果的な表面処理が可能であり、その結果得られる成形体は、大面積にわたって均一かつ十分な表面処理が施されている。表面処理の均一性は、その後の加工(印刷、積層等)において、きわめて重要な因子である。

これら上記の如き方法の中では、特に紫外線照射処理、プラズマ処理、フレイム処理、オゾン処理等の方法が好適である。

本発明では、成形体の表面に、上記のような処理を一種あるいは二種類以上組み合わせて行うことにより、あるいは上記処理方法に限らず、他の方法を行うことによって、表面張力を35 dyne/cm以上、好ましくは37 dyne/cm以上の成形体とする。ここで、成形体の表面張力が35 dyne/cm未満では、表面のぬれ性が劣り、印刷インキののりが不十分であったり、接着力の低下を招き、好ましくない。

なお、本発明における表面張力はJIS K

6810に従い、表面ぬれ試薬により、23℃、50%RH(相対湿度)の条件下で測定されたものである。

このようにして得られた本発明の成形体は、そのまま単独であるいは他の樹脂等と積層することにより、各種用途に使用される。

〔実施例〕

次に本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

製造例1(スチレン系重合体の製造)

(1) トリメチルアルミニウムと水との接触生成物の調製

アルゴン置換した内容積500 mlのガラス製容器に、硫酸銅5水塩(CuSO₄・5H₂O) 17.8 g(71ミリモル)、トルエン200 ml及びトリメチルアルミニウム24 ml(250ミリモル)を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体部分を除去して得られた溶液から、更にトルエンを室温下で減圧留去して接触生成物6.7 gを得た。この接触精製物の分子量を凝固点降下法に

よって測定したところ610であった。

(2) スチレン系重合体の製造

内容積2 lの反応容器に、精製スチレン1 l、上記(1)で得られた接触生成物をアルミニウム原子として5ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを5ミリモル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド0.025ミリモルを用いて90℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解後、メタノールで繰返し洗浄後、乾燥して重合体308 gを得た。1, 2, 4-トリクロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したこの重合体の重量平均分子量は、389,000 重量平均分子量/数平均分子量は、2.64であった。また、融点及び¹³C-NMR測定によりこの重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレンであることを確認した。

実施例1

製造例1で製造したポリスチレンを320℃に

て押出成形し、シート状成形体を得た。このシート状成形体の結晶化度は示差走査熱量計により求めたところ14%であった。そのシートを縦・横にそれぞれ延伸倍率3倍ずつ逐次延伸し、厚さ15 μ mの二軸延伸フィルムを得た。さらに、250℃で熱処理した。

得られたフィルムに、春日電気社製コロナ処理装置(HFS-203)を用い、28W/m²・minの処理密度条件によってコロナ処理を施した。

コロナ処理したポリスチレン二軸延伸フィルムの表面張力は、50 dyne/cmであった。

このフィルムと、線状低密度ポリエチレンフィルム(出光ユニラックス・LS730C, 40 μ m、出光石油化学(株)製)を、東洋モートン製2液型接着剤(AD-308A、AD-308B)を用いて接着し、ラミネートフィルムを作成した。

作成したラミネートフィルムの剥離強度を測定したところ900gの値が得られ、接着力の強いことを示した。なお、表面張力はJIS K 6810にに従い、表面ぬれ試薬により、23℃、

50%RHの条件下で測定し、接着性の剥離強度はT字剥離方法で以下の条件にて行った。

剥離強度測定条件：試料幅 15mm

引張速度 3mm/min

実施例2

実施例1における二軸延伸フィルムに、本発明者らが試作したプラズマ処理装置を用い、0.5 Torrの真空中で酸素ガス雰囲気下においてプラズマ処理を行った。

得られたフィルムの表面張力は、52 dyne/cmであり、東洋インキ社製印刷用インキ(ポリメー トGT)を塗布したところ、にじみもなく印刷適性は上々であり、95℃、30分間のボイル処理後においても、セロテープにより剥離することは無かった。またこのフィルムは、200℃で30分加熱しても熱変形はほとんどなかった。

実施例3

実施例2において、処理密度条件を14W/m²・minとして得られた表面張力40 dyne/cmのポリスチレンフィルムを用いたこと以外は、実施例2と

同様にした。印刷適性及びボイル処理後の剥離試験は良好であった。

比較例1

実施例1において、フィルムにコロナ処理を施さなかった。このフィルムの表面張力は33 dyne/cmであり、実施例1と同じ接着性の評価を実施したところ、剥離強度は300gであって、実用上耐えられないものであった。

比較例2

製造例1で製造されたポリスチレンを、Tダイによって厚さ400 μ mのシートに成形した。

このシートの表面張力は34 dyne/cmを示し、実施例2と同様の方法で印刷適性を評価した。その結果、塗布、乾燥後の印刷面にセロテープを貼り剥がしたところ、容易に印刷面が剥がれてしまい、印刷適性が不十分であることがわかった。

比較例3

実施例2においてポリスチレンの延伸フィルムの代わりに、表面改質された二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東レ製、トレファン S645)を

用いたこと以外は、実施例2と同様にしたところ、印刷性、ボイル適性は良好であった。しかし200℃に加熱したところフィルムが熔融した。

比較例4

実施例2においてポリスチレンの延伸フィルムの代わりに、表面改質された二軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡製、エステルフィルム E5100)を用いたこと以外は、実施例2と同様の操作を行った。印刷性、200℃における耐熱性は良好であったが、ボイル処理後、基材のポリエステルフィルムが加水分解により脆くなり、使用に耐えないものであった。

(発明の効果)

以上の如く、本発明のポリスチレン系重合体の成形体は、該重合体が本来有する優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度等の物性に加え、表面処理より表面張力が改善されたものである。そのため、本発明の成形体は、印刷性、耐ボイル性及び他の成形体との接着性に優れ、強固に接着した積層、シート、ラミネートなどの成形品を容易に製造する

ことができる。

したがって、本発明の成形体は、種々の工業用、
包装用などのフィルム、シート等の素材として広
く有効に利用される。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 大 谷 保

)